

REC'D 04 APR 2003

WIPO PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2002년 제 30561 호
Application Number PATENT-2002-0030561

출원 년 월 일 : 2002년 05월 31일
Date of Application MAY 31, 2002

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

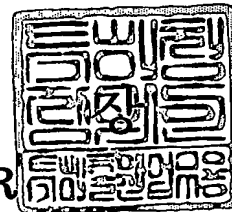
출원인 : 주식회사 루벡스
Applicant(s) LUVANTIX CO., LTD.



2002 년 07 월 02 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.05.31
【발명의 명칭】	자외선 경화형 발포 수지 조성물
【발명의 영문명칭】	UV CURABLE/FOAMABLE RESIN COMPOSITION
【출원인】	
【명칭】	주식회사 루벤텍스
【출원인코드】	1-2002-005477-0
【대리인】	
【성명】	위정호
【대리인코드】	9-1999-000368-8
【포괄위임등록번호】	2002-034286-2
【대리인】	
【성명】	장성구
【대리인코드】	9-1998-000514-8
【포괄위임등록번호】	2002-034285-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장세리
【성명의 영문표기】	CHANG, Selee
【주민등록번호】	740921-2041714
【우편번호】	425-022
【주소】	경기도 안산시 고잔2동 주공아파트 614-202
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김화중
【성명의 영문표기】	KIM, Hwa Joong
【주민등록번호】	730606-1644111
【우편번호】	120-122
【주소】	서울특별시 서대문구 남가좌2동 231-2
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 최해욱
【성명의 영문표기】 CHOI, Haewoog
【주민등록번호】 741215-1224111
【우편번호】 420-012
【주소】 경기도 부천시 원미구 심곡2동 135-5
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 오정현
【성명의 영문표기】 OH, JungHyun
【주민등록번호】 710813-1121211
【우편번호】 431-060
【주소】 경기도 안양시 동안구 관양동 현대맨션 6-104
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이대성
【성명의 영문표기】 LEE, Daesung
【주민등록번호】 680110-1025734
【우편번호】 435-040
【주소】 경기도 군포시 산본동 1145 세종아파트 649-1004
【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 위정호 (인) 대리인
 장성구 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	9 면	9,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	8 항	365,000 원
【합계】	403,000 원	
【감면사유】	소기업 (70%감면)	
【감면후 수수료】	120,900 원	

1020020030561

출력 일자: 2002/7/3

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 광중합성 모노머, 광개시제, 광분해 발포제, 예컨대 아세탈계 화합물, 설로늄 염(sulonium salt) 또는 아조계 화합물, 및 광분해 촉매를 포함하는 자외선 경화형 발포 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 수지 조성물은 자외선 조사에 의해 화학 발포가 가능하여 종래의 열 경화형 발포 수지나 저비중 중심체(microsphere)를 혼합한 방식에 비해 폼(foam)의 형태 및 분포가 균일하고 생산성이 높은 광섬유 코팅제를 제공할 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

자외선 경화형 발포 수지 조성물{UV CURABLE/FOAMABLE RESIN COMPOSITION}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 자외선 경화형 발포 수지 조성물에 관한 것으로, 특히 광섬유 코팅제로서 공압식 섬유 포설 시스템(air blown fiber system)에 적용되는 섬유다발(fiber bundle) 또는 리본다발(ribbon bundle) 제조에 유용한 수지 조성물에 관한 것이다.

<2> 공압식 섬유 포설 시스템은 압축공기나 건조질소를 이용하여 튜브 케이블에 섬유다발을 불어서 포설하는 방법으로 섬유 단위는 싱글 모드 50/125 μ m나 멀티 모드 62.5/125 μ m로서 통상적으로 2 내지 18개의 광섬유들로 구성되며, 상기 시스템에 섬유다발 또는 리본다발을 적용하기 위해서는 경량화 및 유연성이 요구된다. 공압식 섬유 포설 시스템의 장점은 튜브 케이블이 처음 설치할 때 요구되는 것보다 많은 셀을 포함하고 이들 셀이 간단한 푸시-피트 연결기(Push-Fit connector)로 튜브 분배 유니트들에 연결됨으로써 네트워크 허브(hub)로부터 워크스테이션, 및 다른 자리로부터 심선 하부 구조 장치들간에 경로를 형성할 수 있다는 점이다. 튜브 분배 유니트들을 연결하여 튜브 케이블을 확장하고 필요한 셀을 공압식 섬유 골격에 연결하며, 섬유 말단 단위(Fiber Termination Unit: FTU)는 공압식 섬유 골격의 하부구조와 서버, 컴퓨터 또는 다른 네트워크에 연결된 광섬유 점퍼들을 접합시킨다.

- <3> 섬유 유닛은 최고 45.72m/min(150feet/min)의 속도로, 네트워크의 환경에 따라 용착·접속 없이 1828.8m(6000feet)까지 튜브 케이블에 붙어서 설치할 수 있으며, 필요한 경우 섬유다발을 튜브 케이블 쉘 바깥으로 붙어서 배출할 수도 있다. 제거된 섬유다발은 포설 및 설치시에 손상되지 않았다면 재사용이 가능하다. 이러한 장점들로 인해 공압식 섬유 포설 시스템이 옥내용 광섬유 배선에 많이 적용되고 있으며, 특히 고층 빌딩의 네트워크 시스템에 많이 적용될 것으로 보인다.
- <4> 상기 공압식 섬유 포설 시스템의 기본 단위는, 섬유다발 또는 리본다발을 고정시키는 밀착 완충 코팅층(Tight buffer coating layer)인 내부 코팅층과, 저비중, 큰 표면강도 및 유연성(flexibility)을 갖춘 외부 코팅층의 두 층으로 구성된다. 종래에는 두 층 모두에 대해 사출 방식을 사용하거나, 내부 코팅층에만 자외선 경화형 코팅 방식을 사용하고 외부 코팅층에는 폴리에틸렌 사출 및 발포 방식을 사용하는 것이 일반적이었다. 그러나, 사출 방식의 경우 자외선 경화 방식에 비하여 생산성이 많이 떨어진다는 단점이 있다. 따라서 자외선 경화 방식을 외부 코팅층에 적용하기 위하여 최근 저비중 중심체(microsphere)를 광경화형 수지에 혼합하여 저비중 외부 코팅층을 제조하는 기술이 제시되었다(미국 특허 제5,557,703호, 제5,563,985호, 제5,903,693호, 제5,970,195호, 제6,101,304호 및 제6,249,629호 참조). 그러나, 이 경우 작업 직전에 중심체를 섞어주어야 하고 균일한 코팅이 되지 않는다는 단점이 있다.
- <5> 따라서, 본 발명은 공압식 섬유 포설 시스템에 사용되는 섬유다발에 경량화 및 유연성을 부여하기 위해, 기존의 열 경화형 발포 수지를 이용하여 폼(foam)을 발생시키거나 저비중 중심체를 인출 공정 투입 직전에 혼합하여 비중을 낮추는 대신, 자외선 조사에 의하여 별도의 사출 공정 없이 외부 코팅층의 수지 조성물을 화학 발포시켜 보다 용

이하계 폼을 발생시킴으로써 경량화를 부여하고, 폼의 형태 및 분포가 균일하며, 적은 발포제 양으로도 쉽게 섬유의 비중을 감소시킬 수 있는 광중합형 발포 수지 조성물을 개발하게 되었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <6> 본 발명의 목적은 기존의 중심체 첨가형 수지 조성물이나 열 경화형 수지 조성물과 구별되는 자외선 경화형 발포 수지 조성물을 개발하는 데 있다. 특히, 자외선 경화에 의한 화학 발포가 가능한 공압식 섬유 포설 시스템에 적합한 수지 조성물을 개발하여 저 비중 광섬유를 제공하고자 한다.

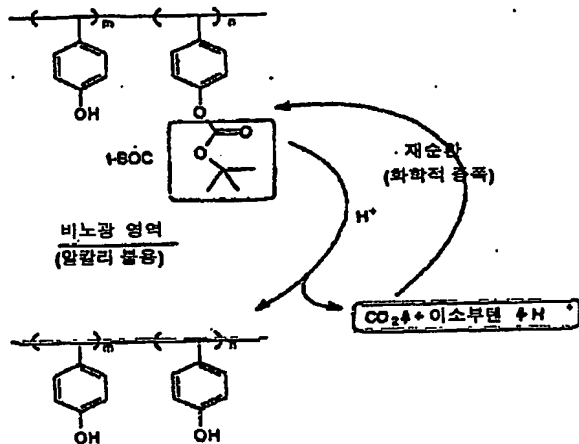
【발명의 구성 및 작용】

- <7> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 광중합성 모노머, 광개시제, 광분해 발포제 및 광분해 촉매를 포함하는 자외선 경화형 발포 수지 조성물을 제공한다.
- <8> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- <9> 본 발명은 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 반응성 모노머를 포함하는 자외선 경화형 수지 조성물에 광분해 발포제로서 아세탈계 화합물, 설로늄 염(sulonium salt) 또는 아조계 화합물을 사용함을 특징으로 한다
- <10> (1) 광분해 발포제

<11> 광분해 발포제는 노광에 의해 산이나 H^+ 를 배출하는 역할을 하는데, 배출된 산이나 H^+ 는 촉매로서 작용하여 부산물로 기체를 생성하고, 생성된 이들 기체는 발포를 가능하게 한다.

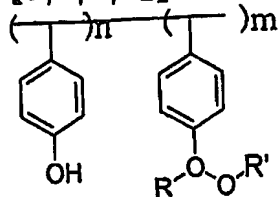
<12> 특히, 아세탈계 화합물의 경우 자체적으로 이산화탄소를 발생시킬 수 있으며 그 메카니즘은 예를들면 하기 반응식 1과 같다

<13> 【반응식 1】

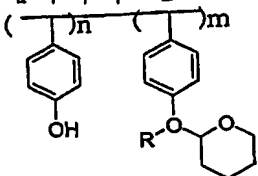


<14> 본 발명에 따른 아세탈계 화합물은 하기 화학식 1 및 2와 같은 구조식을 갖는 화합물을 포함한다:

<15> 【화학식 1】



<16> 【화학식 2】



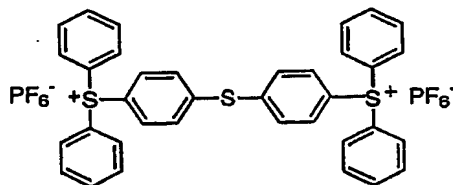
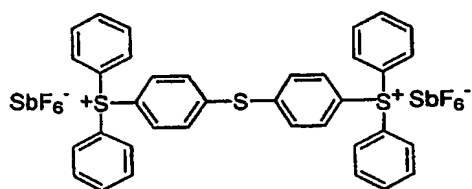
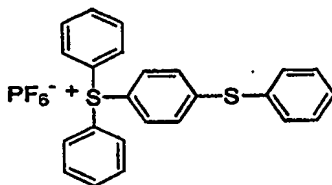
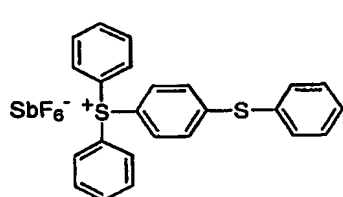
<17> 상기 식들에서,

<18> n 및 m은 중합체의 반복 단위로서 60 내지 80이고,

<19> R은 H, 또는 C₁ 내지 C₃ 알킬이다.

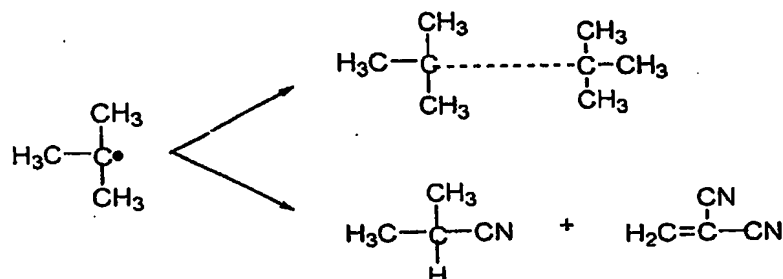
<20> 또한, 본 발명의 광분해 발포제로서 사용가능한 것으로 예시된 하기 설로늄 염은 노광에 의해 다량의 산을 배출하므로 에폭시 고리를 개환시켜 중합을 유도할 수 있으며, 산에 의해 분해되는 시약, 예컨대 탄산 칼슘, 중탄산 나트륨 및 탄산 칼륨과 혼합되어 사용될 수도 있다.

<21>

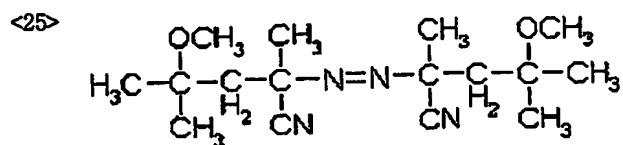


<22> 또한, 본 발명에 사용가능한 아조계 화합물은 200 내지 300 nm의 자외선 파장대에서 분해되는 물질로서, 개시제로 사용하면 광분해에 의해 부산물로 기체를 발생하므로 화학 발포가 가능하게 되며 그 메카니즘은 예를들면 하기 반응식 2와 같다:

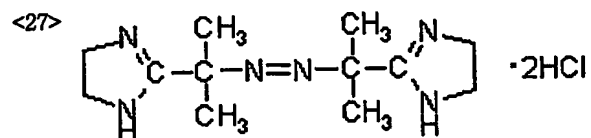
<23> 【반응식 2】



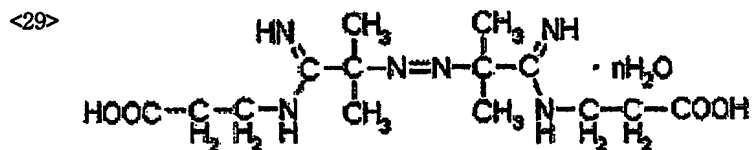
<24> 본 발명에 사용되는 아조계 광분해 발포제로는 2,2-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸 발레로니트릴), 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레노니트릴), 2,2-아조비스이소부티로니트릴, 디메틸 2,2-아조비스이소부티레이트, 2,2-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 1,1-아조비스(1-시클로헥산카보니트릴), 2-(카바모일아조)-이소부티로니트릴, 2,2-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 2,2-아조비스(N,N-디메틸렌이소부틸아미딘)디하이드로클로라이드, 2,2-아조비스(2-아미노프로판)디하이드로클로라이드, 2,2-아조비스(N,N-디메틸렌이소부틸아미드), 4,4-아조비스[2-메틸-N-(2-하이드록실)프로피온아미드], 아조벤젠, 아조비스-3급부탄, 아조디카본아미드 등이 있다. 상기 아조계 화합물은 전체 수지 조성물의 0.1 내지 20 중량%로 사용되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1 내지 10 중량%이고, 가장 바람직하게는 2 내지 3 중량%이다. 0.1 중량% 미만이면 원하는 발포 효과를 얻을 수 없고 20 중량%를 초과하면 용해도가 떨어져 수지조성물 내에서 석출되기 때문이다. 상기 아조계 화합물의 구조식을 예들들면 다음과 같다:



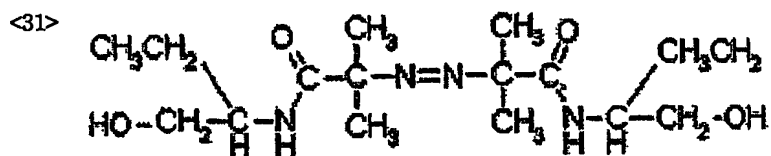
<26> 2,2-아조비스(4-시아노발레르산)



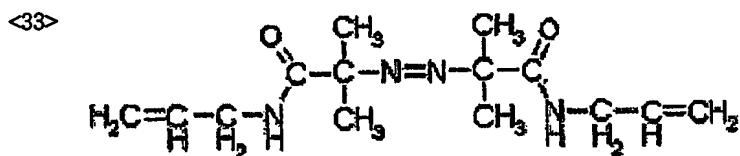
<28> 2,2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)-프로판]디하이드로클로라이드



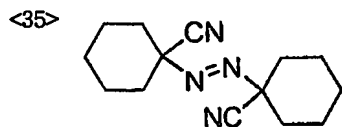
<30> 2,2-아조비스[N-[2-(1-카복실)-2-메틸프로피온아미드]



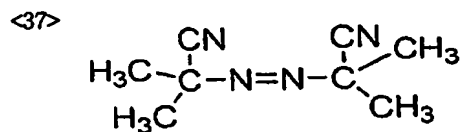
<32> 2,2-아조비스{2-메틸-N-[2-(하이드록실부틸)]프로피온아미드}



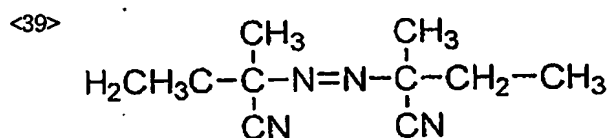
<34> 2,2-아조비스(N-(2-프로페닐)-2-메틸프로피온아미드)



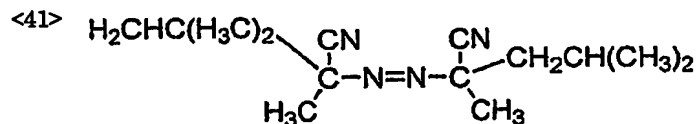
<36> 1,1-아조비스(시클로헥산-1-카보니트릴)



<38> 2,2-아조비스이소부티로니트릴



<40> 2,2-아조비스(메틸부티로니트릴)



<42> 2,2-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)

<43> (2) 광분해 촉매

<44> 본 발명에서 상기 광분해 개시제는 광분해 촉매와 함께 사용하는 것이 바람직하며, 광분해 촉매로는 코발트(II) 아세테이트, 구리(II) 아세테이트 등이 있다. 상기 광분해 촉매는 전체 수지 조성물의 약 0.01 내지 약 5 중량%로 첨가되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 2 내지 3 중량% 이다. 반응 촉매가 이보다 과량 첨가되면 수지 조성물이 상온에서 겔화되어 저장성에 문제가 생기기 때문이다.

<45> (3) 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머

<46> 한편, 본 발명의 광섬유 코팅용 광중합형 조성물에 사용되는 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 (i)폴리올 공중합체, (ii)폴리이소시아네이트, (iii)아크릴레이트

알콜, (iv)우레탄 반응촉매, (v)중합개시제 및 (vi)기타 첨가제를 포함하는 조성물로부터 합성되며, 전체 수지 조성물의 45 내지 80 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머가 45 중량% 미만인 경우에는 경화 수축률이 증가하여 마이크로밴딩에 의한 광 손실이 증가된다는 문제가 있으며, 80 중량%를 초과하는 경우에는 작업점도가 높아져 작업성에 문제가 있기 때문이다.

<47> 상기 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(3)의 합성에 사용되는 조성물에는 다음과 같은 성분이 포함된다.

<48> (i) 폴리올 공중합체

<49> 상기 폴리올 공중합체(i)는 분자량이 100 내지 10,000이고 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ 의 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

<50> 상기 폴리올 공중합체의 바람직한 예로는 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 개환 테트라하이드로푸란 프로필렌옥사이드 공중합체 등이 있으며, 특히 폴리에스테르 폴리올 또는 개환 테트라하이드로푸란 프로필렌옥사이드 공중합체가 바람직하다.

<51> 상기 폴리올 공중합체는 선택적으로 디올 화합물과 함께 혼합하여 사용될 수 있으며, 이때 디올 화합물은 폴리올 공중합체의 함량을 기준으로 약 0.1 내지 5 중량%가 바람직하다. 이러한 디올 화합물의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-시클로헥산 디메탄올, 비스페놀-A, 비스페놀-F 및 이들의 혼합물이 있다.

<52> 상기 폴리올 공중합체는 상기 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A)의 5 내지 30 중량%의 함량으로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 10 내지 15 중량% 이다.

<53> (ii) 폴리이소시아네이트

<54> 상기 폴리이소시아네이트는 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 1,3-자일렌다이소시아네이트, 1,4-자일렌다이소시아네이트, 1,5-나프탈렌다이소시아네이트, 1,6-헥산다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 폴리이소시아네이트는 상기 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머 조성물의 20 내지 40 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

<55> (iii) 아크릴레이트 알콜

<56> 상기 아크릴레이트 알콜은 하나 이상의 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트와 하이드록시기를 포함하고 있는 화합물로서, 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페닐옥시프로필(메타)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸아크릴레이트, 네오펜틸글리코모노(메타)아크릴레이트, 4-하이드록시시클로헥실(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올모노(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 아크릴레이트 알콜은 상기 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머 조성물의 20 내지 35 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

<57> (iv) 우레탄 반응촉매

<58> 또한, 상기 우레탄 반응촉매는 우레탄 반응중에 소량 첨가되는 촉매로서 구리 나프테네이트, 코발트 나프테네이트, 아연 나프테네이트, n-부틸틴라우레이트, 트리스틸아민, 2-메틸트리에틸렌디아미드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 상기 우레탄 반응촉매는 상기 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머 조성물의 0.01 내지 1 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

<59> (v) 중합개시제

<60> 상기 중합개시제는 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 파라-벤조퀴논, 페노티아진 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 상기 중합개시제는 상기 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머 조성물의 0.01 내지 1 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

<61> (vi) 기타 첨가제

<62> 상기 기타 첨가제는 레벨링제, 분산제, 소포제 등의 역할을 하며, PP1362D, CP1481SF, CP1481F, PE1500F, PEW1555, PE1544F, TF1778, TF1780, TF1830, TFW1765, D2S, E2S, A1601, HM 1666 (이상 Langer&Co사 제조) SYLOID63, SYLOID65, SYLOID66, SYLOID72, SYLOID74, SYLOID79, SYLOID404, SYLOID620, SYLOID308, SYLOID978, SYLOID160, SYLOID161, SYLOID162, SYLOID800, SYLOID810, SYLOID150, SYLOID244, SYLOID266, SYLOID255(이상 Grace사 제조); Irganox 1010, Irganox 1035, Irganox 1076(이상 Cibageigy사 제조); HK125, HK400, OK412, OK412LC, OK520, OK607, TS100, TT600(이상 Degussa사 제조); Anti-Terra-203, Anti-Terra-204, Anti-Terra-205, Anti-Terra-206, Anti-Terra-U, Anti-Terra-U80, BYK-151, BYK-154, BYK-220S,

BYK-P104, BYK-P104S, BYK-P105, Bykumen, Disperbyk, Disperbyk-101, Disperbyk-103, Disperbyk-107, Disperbyk-108, Disperbyk-110, Disperbyk-111, Disperbyk-115, Disperbyk-116, Disperbyk-130, Disperbyk-140, Disperbyk-160, Disperbyk-161, Disperbyk-162, Disperbyk-163, Disperbyk-164, Disperbyk-166, Disperbyk-167, Disperbyk-169, Disperbyk-170, Disperbyk-171, Disperbyk-174, Disperbyk-180, Disperbyk-181, Disperbyk-182, Disperbyk-183, Disperbyk-184, Disperbyk-185, Disperbyk-190, Lactimon, Lactiomon-WS(이상 BYK-Chemie사 제조) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 상기 첨가제는 상기 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머 조성물의 0.1 내지 5 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.5 내지 1 중량%이다.

<63> 상기 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머 조성물로부터 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 합성하는 방법은 (1)상기 폴리올 공중합체, 폴리올 화합물 및 중합개시제를 반응기에 넣은 후 760 mmHg 이상으로 30 분간 감압하여 수분을 제거하는 단계, (2)수분이 제거된 혼합물을 40 내지 65 ℃로 유지시킨 후 폴리이소시아네이트를 가하여 200 내지 300 rpm으로 교반한 다음, 사용되는 총 촉매의 1/3을 가해 발열이 종료하면 50 내지 75 ℃로 유지하여 IR 상에 -OH 피크가 소멸될 때까지 2 내지 3 시간 정도 반응시키는 단계, (3) 반응 종료 후 아크릴레이트 알코올을 가하고 발열이 종료하면 60 내지 80 ℃로 승온시켜 나머지 촉매를 가한 다음 IR 상에 -NCO 피크가 소멸할 때까지 반응시키는 단계를 포함한다. 상기 단계 (1)에서 수분을 제거하는 이유는 수분과 이소시아네이트 간의 부반응을 방지하기 위함이다.

<64> (4) 광중합성 모노머

<65> 본 발명의 조성물에 사용되는 광중합성 모노머는 분자 구조내 하나 이상의 아크릴레이트기, 메타크릴레이트 또는 비닐기를 포함하는 구조를 가지며, 고분자인 올리고머의 점도를 낮추기 위해 사용된다. 본 발명에 적합한 모노머는 필름 상에서 고 인장강도를 가지면서 동시에 경화수축률이 낮은 모노머로서 페녹시에틸아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜아크릴레이트, 페녹시테트라에틸렌글리콜아크릴레이트, 페녹시헥사에틸렌글리콜아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트(IBOA), 이소보닐메타크릴레이트, N-비닐피롤리돈(N-VP), 비스페놀 에톡실레이트 디아크릴레이트, 에톡실레이트 페놀 모노아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 200 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가형 트리에틸프로판트리아크릴레이트, 에톡시 부가형 트리에틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트(PETA), 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 에톡실레이티드 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 에톡실레이티드 비스페놀 A 디아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 상기 광중합성 모노머는 전체 수지 조성물의 15 내지 50 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 모노머의 투입량이 15 중량% 미만일 경우에는 고 점도의 올리고머 화합물을 작업 점도인 5,000 내지 8,000 cps(25℃)까지 희석시키는 것이 어려우며, 50 중량%를 초과하는 경우에는 경화시 필름의 경화수축률이 커져 뒤틀림에 의한 광 손실의 문제가 있기 때문이다.

<66> (5) 광개시제

<67> 본 발명의 조성물에 사용되는 광개시제는, 광섬유 코팅이 300 m/min 이상의 빠른 라인 속도를 유지하며 이루어지므로 수지 자체의 빠른 경화속도를 유지하기 위하여 첨가

한다. 상기 광개시제는 자외선 에너지에 의해 라디칼 형태가 되고 이들 라디칼이 수지 내의 이중결합을 공격함으로써 중합을 유도하는 역할을 한다. 본 발명에 적합한 광개시제로는 상업적으로 수득가능한 Irgacure#184(히드록시시클로헥실페닐케톤(hydroxycyclohexylphenylketone)), Irgacure#907(2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모폴리노-프로판-1-온(2-methyl-1[4-(methythio)phenyl]-2-morpholino-propan-1-on)), Irgacure#500, Irgacure#651, Darocure#1173(2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one)), Darocure#116, CGI#1800 및 CGI#1700 등이 있다. 상기 광개시제는 전체 수지 조성물의 0.5중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 조성물의 함량이 0.5 중량% 이하일 경우에는 경화 속도가 지연되어 조성물의 경도 및 내화학적 성 등이 떨어지고, 10중량% 이상일 경우에는 장기간 보관시 조성물의 겔화가 진행되어 액상 저장성이 떨어지는 문제가 있기 때문이다.

<68> (6) 첨가제

<69> 또한, 본 발명의 조성물은 첨가제로서 레벨링제, 분산제, 소포제, 산화방지제 등을 포함할 수 있으며, 본 발명의 수지 조성물에 적합한 레벨링제, 분산제 및 소포제는 상기 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 합성할 때 사용된 것과 대체로 동일하고, 사용시 전체 수지 조성물의 약 0.1 내지 약 5 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 또한, 산화방지제는 형성된 필름이 산화로 인한 부식에 의해 물성이 저하되는 것을 방지하기 위해 첨가되는 첨가제로 일반적으로 페놀계 첨가제가 주로 사용되며, Irganox 1010, Irganox 1035, Irganox 1076(이상 Ciba 사 제조) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 하나 이상 선택되고, 전체 수지 조성물의 약 0.1 내지 약 5 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

<70> (7) 각 구성성분들의 배합

<71> 상기 광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 반응성 모노머, 광분해 발포제, 광분해 촉매, 광개시제 및 첨가제를 통상의 방법으로 균질하게 혼합하여 본 발명에 따른 자외선 경화형 발포 수지를 얻을 수 있다. 이 때 각 구성성분들을 15 내지 50 °C의 온도 및 60 % 이하의 습도 조건에서 분산 임펠라를 사용하여 1000 rpm 이상에서 균일한 속도로 교반하는 것이 바람직하다. 반응의 온도가 15 °C 미만일 경우에는 올리고머의 점도가 상승하여 공정상의 문제점이 발생하고 50 °C를 초과할 경우에는 반응개시제가 라디칼을 형성하여 경화반응을 일으켜 좋지 않다. 또한, 습도가 60 %를 초과할 경우에는 상기 반응에 의하여 제조된 수지가 이후 코팅 공정 중에 기포가 발생하며 미반응 물질이 공기 중의 수분과 반응하여 부반응이 일어나는 문제점이 있으며, 교반속도가 1,000 rpm 미만이면 배합이 잘 이루어지지 않을 수 있다.

<72> 또한, 사용된 광분해 발포제가 일반 아크릴레이트 모노머에 용해되기 어려운 경우에는 분자량이 150 미만인 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 모노머에 희석한 다음 후첨하는 것이 바람직한데, 그 이유는 광분해 발포제의 경우 열에 의하여 쉽게 분해되고 교반시 발생하는 열이 개시 반응을 저해할 수 있기 때문이다. 후첨 후의 배합물은 500 rpm 이하로 교반 혼합하는 것이 바람직하다.

<73> 공압식 섬유 포설 시스템의 내부 코팅층 및 외부 코팅층의 모듈러스 스펙트럼은 대략 내부 코팅층의 경우 10^9 N/m², 외부 코팅층의 경우 4×10^7 N/m²이며, 코팅층의 두께는 각각 0.1 내지 0.2 mm 및 약 2 mm이고, 본 발명에 따른 조성물로부터 형성된 코팅층은 이를 만족한다.

<74> 이하 본 발명의 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것으로서 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

<75> 실시예

<76> 광중합형 아크릴레이트 올리고머의 제조

<77> 실시예 1

<78> 2 L 플라스크에 디올 타입인 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 1,000) 885.5g, 메틸프로필렌 디올(분자량 90)을 48.8 g, 이소포론다이소시아네이트 (IPDI) 634.5 g을 혼합한 후 40 내지 50 °C로 승온하여 n-부틸틴라우레이트(DBTL) 1 g을 첨가하였다. 발열이 끝난 후 50 내지 70 °C로 유지하여 -OH 피크가 소멸할 때까지 반응시켰다. IR 상에 -OH 피크가 완전히 소멸되면 하이드로퀴논모노메틸에테르(HQMEA) 2.25 g, 2-하이드록시프로필아크릴레이트(2-HPA) 427 g을 첨가하였다. 발열이 종료되면 온도를 60 내지 75 °C로 유지하여 IR 상의 -NCO 피크가 완전히 소멸될 때까지 반응시켰다. 여기에 n-부틸틴라우레이트 2 g을 첨가하였다.

<79> 실시예 2

<80> 2 L 플라스크에 디올 타입인 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 3000) 1278.02g, 이소포론다이소시아네이트 189.4 g을 혼합한 후 40 내지 50 °C로 승온하여 n-부틸틴라우레이트 0.8 g을 첨가하였다. 발열이 끝난 후 50 내지 70 °C로 유지하여 -OH 피크가 소멸할 때까지 반응시켰다. IR 상에 -OH 피크가 완전히 소멸되면 하이드로퀴논모노메틸에테르 2.20 g, 2-하이드록시프로필아크릴레이트 127.38 g을 첨가하였다. 발열이 종료되면

온도를 60 내지 75 ℃로 유지하여 IR 상의 -NCO 피크가 완전히 소멸될 때까지 반응시켰다. 여기에 n-부틸틴라우레이트 1.5 g을 첨가하였다.

<81> 실시예 3

<82> 2 L 플라스크에 디올 타입인 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 1,000) 352.32g, 폴리 카프라 락톤 폴리에스터 TONE-0305 (분자량540) 285.38g, 이소포론다이이소시아네이트 636.34 g을 혼합한 후 40 내지 50 ℃로 승온하여 n-부틸틴라우레이트 0.8 g을 첨가하였다. 발열이 끝난 후 50 내지 70 ℃로 유지하여 -OH 피크가 소멸할 때까지 반응시켰다. IR 상에 -OH 피크가 완전히 소멸되면 하이드로퀴논모노메틸에테르 25 g, 2-하이드록시프로필아크릴레이트 520.98 g을 첨가하였다. 발열이 종료되면 온도를 60 내지 75 ℃로 유지하여 IR 상의 -NCO 피크가 완전히 소멸될 때까지 반응시켰다. 여기에 n-부틸틴라우레이트 1.7 g을 첨가하였다.

<83> 실시예 4

<84> 2 L 플라스크에 디올 타입인 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 1,000) 860.5g, 메틸프로필렌 디올(분자량 90)을 57.2 g, 2,4-토일렌 다이이소시아네이트 674.5 g을 혼합한 후 40 내지 50 ℃로 승온하여 n-부틸틴라우레이트 1 g을 첨가하였다. 발열이 끝난 후 50 내지 70 ℃로 유지하여 -OH 피크가 소멸할 때까지 반응시켰다. IR 상에 -OH 피크가 완전히 소멸되면 하이드로퀴논모노메틸에테르 2.15 g, 2-하이드록시프로필아크릴레이트 450 g을 첨가하였다. 발열이 종료되면 온도를 60 내지 75 ℃로 유지하여 IR 상의 -NCO 피크가 완전히 소멸될 때까지 반응시켰다. 여기에 n-부틸틴라우레이트 2 g을 첨가하였다.

<85> 실시예 5

<86> 2 L 플라스크에 디올 타입인 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 1,000) 855.5g, 메틸프로필렌 디올(분자량 90)을 48.8 g, 1.5-나프탈렌 디이소시아네이트 630.5 g을 혼합한 후 40 내지 50 ℃로 승온하여 n-부틸틴라우레이트 1 g을 첨가하였다. 발열이 끝난 후 50 내지 70 ℃로 유지하여 -OH 피크가 소멸할 때까지 반응시켰다. IR 상에 -OH 피크가 완전히 소멸되면 하이드로퀴논모노메틸에테르 2.25 g, 2-하이드록시프로필아크릴레이트 427 g을 첨가하였다. 발열이 종료되면 온도를 60 내지 75 ℃로 유지하여 IR 상의 -NCO 피크가 완전히 소멸될 때까지 반응시켰다. 여기에 n-부틸틴라우레이트 2g을 첨가하였다

<87> 실시예 6

<88> 2 L 플라스크에 디올 타입인 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 1,000) 885.5g, 메틸프로필렌 디올(분자량 90)을 48.8 g, 이소포론디이소시아네이트 634.5 g을 혼합한 후 40 내지 50 ℃로 온도를 올려 n-부틸틴라우레이트 1 g을 첨가하였다. 발열이 끝난 후 50 내지 70 ℃로 유지하여 -OH 피크가 소멸할 때까지 반응시켰다. IR 상에 -OH 피크가 완전히 소멸되면 하이드로퀴논모노메틸에테르 2.25 g, 2-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트 447.6 g을 첨가하였다. 발열이 종료되면 온도를 60 내지 75 ℃로 유지하여 IR 상의 -NCO 피크가 완전히 소멸될 때까지 반응시켰다. 여기에 n-부틸틴라우레이트 2 g을 첨가하였다.

<89> 실시예 7

<90> 2 L 플라스크에 디올 타입인 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 1,000) 885.5g, 메틸프로필렌 디올(분자량 90)을 48.8 g, 이소포론다이소시아네이트 634.5 g을 혼합한 후 40 내지 50 °C로 승온하여 2-메틸트리에틸렌 디아미드 0.5 g을 첨가하였다. 발열이 끝난 후 50 내지 70 °C로 유지하여 -OH 피크가 소멸할 때까지 반응시켰다. IR 상에 -OH 피크가 완전히 소멸되면 하이드로퀴논모노메틸에테르 2.25 g, 2-하이드록시프로필아크릴레이트 427 g을 첨가하였다. 발열이 종료되면 온도를 60 내지 75 °C로 유지하여 IR 상의 -NCO 피크가 완전히 소멸될 때까지 반응시켰다. 여기에 2-메틸트리에틸렌 디아미드 1.5 g을 첨가하였다.

<91> 본 발명의 광경화형 발포 수지 조성물 제조

<92> 실시예 8

<93> 상기 실시예 1에서 제조한 올리고머 70 중량%, 이소보닐아크릴레이트 23 중량%, Irgacure #184 3.8 중량%, 첨가제(PE1500F) 0.5 중량%, 첨가제(안티-테라-206) 0.5 중량%, 첨가제(일가녹스 1010) 1 중량%와 혼합하고 광분해 발포제(1,1-아조비스(시클로헥산-1-카보니트릴)) 1 중량%, 광분해 촉매로서의 코발트 아세테이트 0.2 중량%를 후첨하여 광경화형 발포 수지 조성물을 제조하였다.

<94> 실시예 9 내지 11

<95> 실시예 1에서 제조한 올리고머 대신 각각 실시예 2 내지 4에서 제조한 올리고머를 70 중량% 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일하게 실시하여 광경화형 발포 수지 조성물들을 제조하였다.

<96> 실시예 12 내지 14

<97> 실시예 1에서 제조한 올리고머 대신 각각 실시예 5 내지 7에서 제조한 올리고머를 50 중량% 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일하게 실시하여 광경화형 발포 수지 조성물들을 제조하였다.

<98> 실시예 15

<99> 상기 실시예 1에서 제조한 올리고머 70 중량%, 이소보닐아크릴레이트 23 중량%, 광개시제 3.8 중량%, 첨가제(PE1500F) 0.5 중량%, 첨가제(안티-테라-206) 0.5 중량%, 첨가제(일가녹스 1010) 1 중량%와 혼합하고 2,2-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 1 중량%를 첨가하였다. 광분해 촉매로서의 코발트 아세테이트 0.2 중량%를 후첨하여 광경화형 발포 수지 조성물을 제조하였다.

<100> 실시예 16

<101> 2,2-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 대신 2,2-아조비스(메틸부티로니트릴)을 1 중량% 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 15와 동일하게 실시하여 광경화형 발포 수지 조성물을 제조하였다.

<102> 실시예 17

<103> 2,2-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 대신 2,2-아조비스이소부티로니트릴을 1 중량% 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 15와 동일하게 실시하여 광경화형 발포 수지 조성물을 제조하였다.

<104> 실시예 18

<105> 2,2-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 대신 1,1,-아조비스(시클로헥산-1-카보니트릴)을 1 중량% 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 15와 동일하게 실시하여 광경화형 발포 수지 조성물을 제조하였다.

<106> 미발포 수지 조성물의 제조

<107> 비교예 1

<108> 상기 실시예 8에서 광분해 발포제와 광분해 촉매를 사용하지 않고 상기 실시예 1에서 제조한 올리고머를 71.2 중량% 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 같은 구성 성분들을 이용하여 비교용의 미발포 수지 조성물을 제조하였다.

<109> 비교예 2 내지 7

<110> 실시예 1에서 제조한 올리고머 대신 각각 실시예 2 내지 7에서 제조한 올리고머를 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하여 비교용 수지 조성물들을 제조하였다.

<111> 물성 시험

<112> (1) 비중

<113> 상기 실시예에서 제조한 광경화형 발포 수지 조성물들은 600Watt UV (Fusion 무전극 형태 램프) D 벌브(bulb) 5 내지 200 m/min에서 광경화 및 광 발포시켜 경화 필름을 수득하고, 비교예에서 제조한 조성물들은 40m/min에서 광경화시켜 필름을 수득하였으며, 수득된 필름에 대해 비중을 측정하여 하기 표 1에 비교하여 나타내었다

<114> 【표 1】

올리고머 변화에 따른 비중의 변화

	교상 비중 (g/cm ³)		교상 비중 (g/cm ³)
비교예1	1.23	실시예 8	0.7
비교예2	1.15	실시예 9	0.6
비교예3	1.24	실시예 10	0.7
비교예4	1.27	실시예 11	0.75
비교예5	1.25	실시예 12	0.75
비교예6	1.27	실시예 13	0.75
비교예7	1.27	실시예 14	0.75
		실시예 15	0.75
		실시예 16	0.80
		실시예 17	0.75

<115> 상기 표로부터 본 발명에 따른 수지 조성물은 비중이 0.5 내지 0.8 g/cm³으로 작아 광섬유 코팅용으로 적합함을 알 수 있다. 또한, 광 분해 발포제 중 1,1-아조비스(시클로헥산-1-카보니트릴)의 성능이 가장 적합함을 알 수 있다.

<116> (2) 점도

<117> 상기 실시예 8 내지 14에서 제조한 자외선 경화형 발포 수지 조성물의 점도를 알아보기 위하여 ASTM D-2196(Brookfield DV-II+, Spindle No. 41, 3RPM)방법에 따라 상온에서 테스트하여 표 2에 나타내었다. 코팅 라인에 적용하기에 적합한 점도는 상온에서 1000 내지 5000 cps 이다. 점도가 1000 cps 이하인 경우에는 코팅시 두께 유지 및 습윤면의 조절이 어렵고, 5000 cps 이상인 경우에는 라인에 열을 40eh 이상으로 가해 주어야 하기 때문에 불안정한 아크릴레이트가 광 개시제 및/또는 광 발포제 등의 물질과 반응하여 겔화될 위험이 있다.

<118> 【표 2】

점도 ($\alpha = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

	점도(cPs)
실시예 8	1400
실시예 9	2500
실시예 10	1700
실시예 11	1250
실시예 12	1150
실시예 13	1140
실시예 14	1130
실시예 15	1400
실시예 16	1400
실시예 16	1400

<119> (3) 인장강도

<120> 상기 실시예 7 내지 실시예 14에서 제조한 광경화형 발포 수지의 인장강도를 알아보기 위하여 ASTM D-638 방법에 따라 완전 경화된 필름을 인장강도 측정기(인스트론(Instron) 4443)를 이용하여 상온에서 테스트하고 그 결과를 표 3에 나타내었다.

<121> 【표 3】

	인장강도 (단위 kg/mm^2)
실시예 8	5.0
실시예 9	0.5
실시예 10	7.5
실시예 11	6.5
실시예 12	5.5
실시예 13	6.0
실시예 14	6.0
실시예 15	6.5
실시예 16	6.5
실시예 17	6.5

【발명의 효과】

<122> 본 발명에 따른 자외선 경화형 발포 수지 조성물은 조성물 자체의 광분해 및 화학 발포에 의해 경량화 및 유연성이 부여되므로 기존의 열 발포나 중심체 적용 수지와는 달리 생산성이 높을 뿐 아니라, 폼의 형태 및 분포가 균일하여 광섬유 코팅용 수지에 적합하다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 광중합성 모노머, 광개시제, 광분해 발포제 및 광분해 촉매를 포함하며, 상기 광분해 발포제가 아세탈계 화합물, 셀로늄 염 및 아조계 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 발포 수지 조성물.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

광중합형 우레탄 아크릴레이트 올리고머 45 내지 80%,

광중합성 모노머 15 내지 50 중량%,

광개시제 0.01 내지 5 중량%

광분해 발포제 0.1 내지 20 중량%, 및

광분해 촉매 0.01 내지 5 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

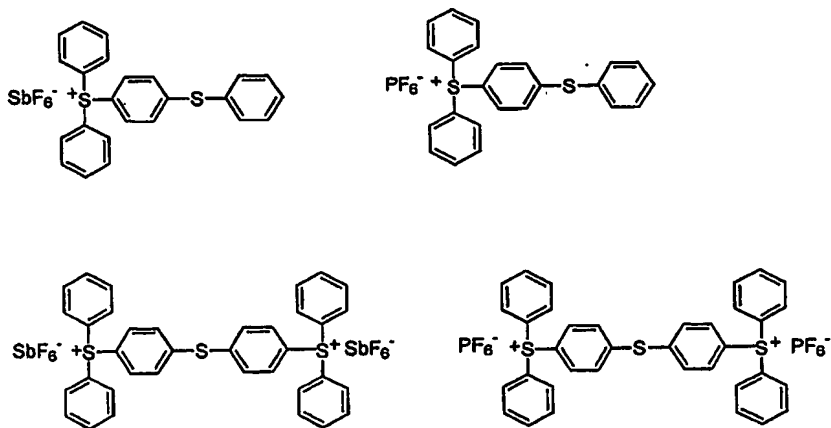
상기 아조계 광분해 발포제가, 2,2-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레노니트릴), 2,2-아조비스이소부티로니트릴, 디메틸 2,2-아조비스이소부티레이트, 2,2-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 1,1-아조비스(1-시클로헥산카보니트릴), 2-(카바모일아조)-이소부티로니트릴, 2,2-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 2,2-아조비스(N,N-디메틸렌이소부틸아미드)디하이드로클로라이드, 2,2-아조비스(2-아미노프로판)디하이드로클로라이드, 2,2-아조비스(N,N-디메틸렌이소부틸아미드), 4, 4-아조비스

[2-메틸-N-(2-하이드록실)프로피온아미드], 아조벤젠, 아조비스-3급-부탄으로 이루어진 군중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 설로늄염 발포제가 하기 구조식의 화합물들 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물:



【청구항 5】

제 4 항에 있어서,

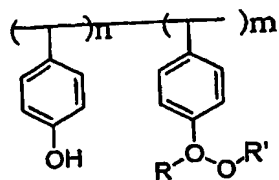
설로늄염이 탄산칼슘, 중탄산나트륨 및 탄산칼륨 중에서 선택되는 하나 이상의 화합물과 혼합하여 사용됨을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 6】

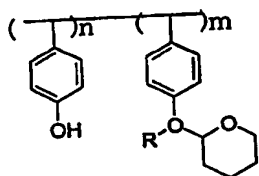
제 1 항에 있어서,

아세탈계 화합물이 화학식 1 및 2의 화합물로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물:

화학식 1



화학식 2



상기 식들에서,

n 및 m 은 중합체의 반복 단위로서 60 내지 80이고,

R 및 R' 은 H , 또는 C_1 내지 C_3 알킬이다.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

광분해 촉매가 코발트(II) 아세테이트 또는 구리(II) 아세테이트임을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 8】

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 자외선 경화형 발포 수지 조성물로 코팅된 광섬유 제품.